

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 672 731 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94118099.4**

(51) Int. Cl.⁸: **C09C 1/30**

(22) Anmeldetag: **17.11.94**

(30) Priorität: **27.01.94 DE 4402370**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.95 Patentblatt 95/38

(64) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder: **Ettlinger, Manfred, Dr.
Stifterstrasse 22
D-63791 Karlstein (DE)
Erfinder: Kerner, Dieter, Dr.
Am Hexenpfad 21
D-63450 Hanau (DE)
Erfinder: Meyer, Jürgen, Dr.
Thomaring 6
D-79618 Rheinfelden (DE)**

(54) **Silanisierte Kieselsäuren.**

(57) Die silanisierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren werden hergestellt, indem man pyrogen hergestellte Kieselsäuren mit einem Organosilan aus der Gruppe $(RO)_3SiC_nH_{2n+1}$, wobei $n = 10$ bis 18 und $R =$ Alkyl bedeuten, behandelt.

EP 0 672 731 A1

Die Erfindung betrifft silanisierte Kieselsäuren, das Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Verdickungsmittel.

Es ist bekannt, eine silanisierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure herzustellen, indem man die pyrogen hergestellte Kieselsäure mit Dimethyldichlorsilan behandelt (DE-AS 11 63 784).

5 Weiterhin sind pyrogen hergestellte Kieselsäuren bekannt, die an der Oberfläche chemisch gebundene $-\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ -Gruppen, Trimethylsilylgruppen oder Polydimethylsiloxangruppen tragen (Schriftenreihe Pigmente Nr. 11, Seite 15, Ausgabe August 1991).

Gegenstand der Erfindung sind silanisierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die pyrogen hergestellten Kieselsäuren mit einer Verbindung aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, wobei $n = 10$ bis 18 und $\text{R} = \text{Alkyl-}$, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl- oder ähnliches bedeuten, behandelt sind.

Als pyrogen hergestellte Kieselsäure kann eine auf hochtemperaturhydrolytischem Wege aus $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ und O_2 hergestellte Kieselsäure verwendet werden.

10 Insbesondere kann eine temperaturhydrolytisch hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden, die die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Verhalten gegenüber Wasser		AEROSIL									
Aussehen		lockeres weißes Pulver									
Oberfläche nach BET 1)	m ² /g	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50		
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	20	16	14	12	7	7	40	40		
Stampfichte 2)											
normale Ware	g/l	ca. 80	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 130	ca. 60		
verdichtete Ware	g/l	–	ca. 120	ca. 120	ca. 120	ca. 120	ca. 120	–	–		
(Zusatz "wv")											
Trocknungsverlust 3)											
(2 Stunden bei 1000 °C) 4)	g	< 1,0	< 1,5	< 0,5 5)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 2,5		
bei Verlassen des Lieferwerkes											
Gluhverlust 6)	g										
(2 Stunden bei 1000 °C)											
pH-Wert 5) (in 4 %iger wässriger Dispersion)											
SiO ₂ 6)											
Al ₂ O ₃ 6)											
Fe ₂ O ₃ 6)											
TiO ₂ 6)											
HCl 8) 3)											
Siebrückstand 4)											
(Nach Mocker, 45 µm)											

1) in Anlehnung an DIN 66131

2) in Anlehnung an DIN 150 787/XT, JIS K 5101/18 (nicht gestaubt)

3) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz

4) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C geätzte Substanz

5) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glührückstandes

6) in Anlehnung an DIN 150 787/XT, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

7) in Anlehnung an DIN 150 787/XT, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

8) in Anlehnung an DIN 150 787/XT, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

9) in Anlehnung an DIN 150 787/XT, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

Derartige pyrogene Kieselsäuren sind bekannt. Sie werden unter anderem beschrieben in:

- 55 Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 3 (1983), 4. Auflage, Seite 77 und Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1982), Band 21, Seite 462.

Die pyrogen hergestellten Kieselsäuren werden mit einer Verbindung aus der Gruppe (RO)_nSiC_nH_{2n+1}, wobei n = 10 bis 18 und R = Alkyl-, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl- oder ähnliches bedeuten, behandelt.

Insbesondere können die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

- Silan I $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$ (Hexadecyltrimethoxysilan)
 Silan II $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$ (Octadecyltrimethoxysilan)

5

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können hergestellt werden, indem man die pyrogen hergestellten Kieselsäuren in einen Mischer vorlegt, unter intensivem Mischen die Kieselsäuren gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit der Verbindung (Organosilan) aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden temperiert.

10

Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein.

Das eingesetzte Organosilan kann in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein.

15

Die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel unter Stickstoff, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen, mit Silan I silanisierten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen die in Tabelle 2 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Edukt	A 90	A 130	A 150	A 200	A 300	A 380	OX 50	TT 600
Mittlere Größe der Primärteilchen [nm]	20	16	14	12	7	7	40	40
Oberfläche nach BET [m ² /g]	40-90	60-130	75-150	100-200	150-300	200-380	20-50	100-250
Stampfdichte [g/l]	40-140	40-140	40-140	40-140	40-140	40-140	40-140	40-140
Trocknungsverlust [%]	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Glühverlust [%]	0,1-10	0,1-10	0,1-10	0,5-15	0,5-20	0,5-25	0,1-10	0,5-20
C-Gehalt [%]	0,1-10	0,1-10	0,1-10	0,5-15	0,5-20	0,5-25	0,1-10	0,5-20
pH-Wert	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können als Verdickungsmittel in Flüssigkeiten, wie wasserverdünnbare Lacke, und Harze, wie zum Beispiel Epoxyharze, eingesetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in Silikonkautschuk, Gummi, Kosmetikartikel, Tonerpulvern sowohl als Mittel zur Verbesserung der Rieselfähigkeit als auch als Verstärkerfüllstoff eingesetzt werden.

Beispiele

Die eingesetzten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen die physikalisch-chemischen Kenndaten, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind, auf.

- 5 Als Organosilane werden die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ eingesetzt:

(Silan I) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$

(Silan II) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$

10

Die Kieselsäure wird in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Mischen zunächst mit Wasser und anschließend mit Organosilan besprüht.

Nachdem das Besprühen beendet ist, wird noch 15 bis 30 Minuten nachgemischt und anschließend 1 bis 3 Stunden bei 100 bis 160 °C getempert. Die Temperung kann auch unter Schutzgas, zum Beispiel

- 15 Stickstoff, erfolgen.

Die einzelnen Reaktionsbedingungen können der Tabelle 3 entnommen werden.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der erhaltenen silanisierten Kieselsäuren sind in der Tabelle 3 bis 4 aufgeführt.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Beispiel	Aerosil	Silan	Silarmenge (g/100 g Aerosil)	Wassermenge (/100 g Aerosil)	Ethanolmenge (g/100 g Aerosil)	Temperaturzeit (h)	Temperatur (°C)
1	A 200	Silan II	15	0	0	2	120
2	A 300	Silan I	1	0	9	2	120
3	A 200	Silan I	2,5	0	0	2	140
4	A 200	Silan I	20	5	0	2	140
5	A 200	Silan I	10	2,5	0	2	140
6	A 200	Silan I	5	1,25	0	2	140
7	A 200	Silan I	2,5	1,25	0	2	140

Tabelle 4

Beispiel	pH-Wert	Stampfdichte (g/l)	C-Gehalt (%)	Oberfläche (m ² /g)	Trocknungs- verlust (%)	Glühverlust (%)
1	4,8	52	7,9	127	0,5	5,2
2	4,3	50	1,3	253	0,4	1,8
3	4,4	49	1,7	176	0,3	2,5
4	4,6	68	10,1	116	0,6	12,7
5	4,5	72	5,7	144	0,6	7,1
6	4,7	52	2,6	167	0,6	3,4
7	4,5	51	1,9	171	0,7	2,5

An den erfindungsgemäß hergestellten Kieselensäuren wird die Verdickungswirkung untersucht. Als Modellsystem wird ein Propanol/Wasser-Gemisch 1 : 1 gewählt, 150 g Ansätze, Einwaae 7,5 g Kieselensäure (5 Gew.-%). 5 Minuten bei 2500 U/min mit Disolver dispergiert und mit Brookfield-Viskosimeter RVT (Spindel 4) gemessen:

Beispiel	System bzw. Kieselsäure	Viskosität
8	Propanol/Wasser 1:1	80
9	Aerosil 200	200
10	gemäß Beispiel 3	400
11	gemäß Beispiel 4	14000
12	gemäß Beispiel 5	9800
13	gemäß Beispiel 6	800
14	gemäß Beispiel 7	400

Es ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen silanisierten Kieselsäuren bezüglich Verdickung der unbehandelten Ausgangskieselsäure A 200 überlegen sind.

Patentansprüche

1. Silanierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die pyrogen hergestellten Kieselsäuren mit einer Verbindung aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, wobei $n = 10$ bis 18 und R = Alkyl bedeuten, behandelt sind.
2. Silanierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die pyrogen hergestellten Kieselsäuren mit der Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$ (Hexadecyltrimethoxysilan) behandelt wurden.
3. Silanierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die pyrogen hergestellten Kieselsäuren mit der Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$ (Octadecyltrimethoxysilan) behandelt wurden.
4. Verfahren zur Herstellung der silaniserten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die pyrogen hergestellten Kieselsäuren in einem Mischer vorlegt, unter intensivem Mischen die Kieselsäuren, gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit der Verbindung aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden temperiert.
5. Verwendung der silaniserten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren zum Verdicken von Flüssigkeiten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 8099

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INCL.6)
X	EP-A-0 216 047 (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY) * Seite 5, Zeile 12 - Zeile 24 * * Seite 5, Zeile 27 - Zeile 29 * * Seite 8, Zeile 27 - Zeile 30 * * Anspruch 1 *	1-3,5	C09C1/30
A	---	4	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 258 (C-513) 20. Juli 1988 & JP-A-63 043 976 (ASAHI CHEM. IND. CO.) 25. Februar 1988	1-3,5	
A	* Zusammenfassung *	4	
A	---		
A	WORLD SURFACE COATINGS ABSTRACTS, Bd.64, Nr.583, 1991, OXFORD GB Seite 1, Nr. 91/00002 * ZUSAMMENFASSUNG * & LANGMUIR, Bd.6, Nr.4, 1990 Seiten 792 - 801 BADLEY R. D. ET AL. 'SURFACE MODIFICATION OF COLLOIDAL SILICA'	1,3	

A	EP-A-0 475 132 (IDEMITSU KOSAN COMPANY) * Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 3, Zeile 25 *	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschername DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Februar 1995	Prüfer Van Bellingen, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			